

## ROYAUME DE BELGIQUE



SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
**BREVET D'INVENTION**  
**N°547273**

demande déposée le 24 avril 1956 à 12 h. 10';  
brevet octroyé le 24 octobre 1956.

Société THE B.F. GOODRICH COMPANY, résidant à NEW-YORK.

PERFECTIONNEMENTS APPORTES AUX COMPOSITIONS DE LATEX ET AUX PROCÉDES POUR LEUR  
PRÉPARATION.

(ayant fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux E.U.A. le 29 juin 1955  
aux noms de G.E. Filbeck et E.R. Urig. - déclaration de la déposante -).

L'invention est relative à des compositions de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles avec un agent de cuisson, soluble dans l'eau, pour ces compositions; et elle concerne, plus particulièrement, des latex contenant des matières polymériques élastomériques comprenant, en

5 prédominance, des chaînes de carbone linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et un sel métallique soluble dans l'eau d'un hydroxyde amphotérique comme agent de cuisson ou vulcanisation pour ces latex, ainsi que les méthodes pour préparer ces compositions de latex et les usages de celles-ci.

10 Un problème important, pour la formation du mélange et l'usage industriel du latex élastomère, est l'incorporation dans le latex des ingrédients nécessaires à ce mélange, plus particulièrement d'un agent de cuisson, sans que l'on obtienne des latex ayant une stabilité faible ou,

15 dans certains cas, la coagulation du polymère dispersé. En même temps, on veut obtenir une intégration intime et uniforme des ingrédients du mélange dans le latex. Il a été nécessaire, jusqu'ici, de préparer les agents de cuisson et d'autres pigments, à incorporer dans le latex, sous la forme de dispersions finement broyées dans de l'eau. L'addition de ces dispersions à un latex provoque généralement un équilibre critique entre les agents tensio-actifs et/ou le colloïde protecteur et les particules du polymère, ce

20 qui donne lieu à une instabilité du latex. Un autre problème, encore plus important, se présente quand les mélanges à base de latex sont utilisés pour imprégner du papier et des produits textiles formés par des fibres tissées très serrées, auquel cas il existe une tendance à l'expulsion des

25 ingrédients du mélange hors du latex par l'effet de barrières physiques ou par adsorption de sorte qu'on obtient un produit imprégné dans lequel les ingrédients du mélange sont répartis irrégulièrement. Il en résulte, lorsque ces articles sont cuits ou vulcanisés, que l'on obtient un produit polymère irrégulier dont de nombreuses régions présentent un manque complet

30 de cuisson. Ces problèmes se posent à ceux qui essaient d'utiliser des latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles, dans lesquels l'agent de cuisson est un oxyde d'un métal polyvalent, tel que l'oxyde de zinc. Des quantités importantes d'oxyde de zinc sont nécessaires dans ces compositions de latex pour qu'on obtienne une cuisson efficace du polymère.

35 Par conséquent, un des buts de l'invention est de réaliser une composition de latex stable formée par des élastomères contenant des groupements carboxyles et des agents de cuisson ainsi qu'un procédé pour préparer une composition de latex, sans provoquer une instabilité du latex ou une coagulation du polymère. Un autre but de l'invention est de réaliser

40 une composition de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles et un agent de cuisson efficace et soluble dans l'eau, cet agent ne nécessitant pas sa mise sous forme de dispersion pour pouvoir être incorporé dans le latex. Encore un autre but de l'invention est de réaliser une composition de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles et un agent de

45 cuisson mélangé intimement au latex de manière qu'il ne risque pas d'être expulsé hors du latex par filtration ou de se déposer sur des fibres quand la composition de latex, contenant l'agent de cuisson, est utilisée pour imprégner des matières fibreuses, telles que du papier ou des textiles. Un

50 autre but de l'invention, est de réaliser une composition de latex d'élastomères contenant des groupements carboxyles et un agent de cuisson en petites quantités, cette composition étant propre à former de minces couches continues qui cuisent en un temps relativement court à la température ambiante de manière à avoir des propriétés physiques excellentes.

L'invention a pour objet une composition de latex d'une matière

55 polymérique élastomérique comprenant, en prédominance, des chaînes linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et d'un sel métallique

soluble dans l'eau d'un hydroxyde amphotérique comme agent de cuisson.

L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de latex stable en incorporant dans la dispersion de latex un sel métallique d'un hydroxyde amphotérique.

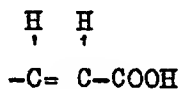
5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des compositions de latex stables contenant un agent de cuisson non salissant, non décolorant et soluble dans l'eau qui ne se dépose pas sur les fibres quand des matières, telles que du papier et des textiles, sont imprégnées de ladite composition. Des minces couches déposées à partir des compositions de latex, 10 faisant l'objet de l'invention, cuisent à la température ambiante en un temps raisonnable ou en moins de 10 minutes entre 80 et 110°C pour former des élastomères ayant des propriétés physiques excellentes. D'une manière inattendue, les films polymères, formés à partir des compositions de latex faisant l'objet de l'invention, sont relativement insensibles à l'eau.

15 La matière polymérique caoutchouteuse du latex comprend une prédominance des chaînes de carbone linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et est constituée, de préférence, par des polymères plastiques d'un diène conjugué aliphatique à chaîne ouverte dans lequel la quantité et la répartition des groupements carboxyles (-COOH) combinés 20 sont réglées. Par exemple ces latex peuvent être préparés par polymérisation dans un milieu aqueux acide d'un mélange monomérique comprenant (de préférence au moins 50% en poids) un diène conjugué aliphatique à chaîne ouverte et un acide carboxylique oléfiniquement non saturé.

25 Le diène conjugué aliphatique à chaîne ouverte peut être un quelconque des hydrocarbures butadiène-1,3 tels que le butadiène-1,3; lui-même, le 2-méthyl butadiène-1,3 (isoprène), le 2,3-diméthyl butadiène-1,3, le pipérylène, le 2-néopentyl butadiène-1,3 et d'autres hydrocarbures homologues du butadiène-1,3. Il peut également être un quelconque des pentadiènes conjugués à chaîne rectiligne ou des hexadiènes conjugués à chaîne 30 rectiligne et à chaîne ramifiée et d'autres. Les hydrocarbures butadiène-1,3 et le butadiène-1,3 en particulier sont préférés de beaucoup car ils peuvent former des polymères élastomériques plus solides et plus avantageux.

N'importe quel acide carboxylique oléfiniquement non saturé, qui polymérise avec un diène pour former des polymères caoutchouteux contenant 35 des groupements carboxyles et est caractérisé en ce qu'il contient une ou plusieurs liaisons doubles oléfiniques, carbone à carbone, et un ou plusieurs groupements carboxyles (-COOH), peut être utilisé. C'est-à-dire qu'on peut employer des acides mono- et poly-carboxy et mono- et poly-oléfiniques comprenant, par exemple, des matières très différentes, telles que l'acide 40 acrylique, les acides  $\alpha$ -alcoyl acryliques, l'acide crotonique, l'acide  $\beta$ -acrolaxy propionique, les acides  $\alpha$  et  $\beta$ -vinyl acryliques, l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -isopropylidène propionique, l'acide sorbique, l'acide cinnamique, l'acide maléique et autres.

45 On préfère utiliser, comme acide oléfiniquement non saturé, polymérisé avec le diène, un ou plusieurs acides carboxyliques oléfiniquement non saturé contenant au moins une liaison double oléfinique active, carbone à carbone, c'est-à-dire un acide contenant une liaison double oléfinique qui agit aisément dans une réaction de polymérisation, par addition, à cause de la liaison double présente dans la molécule monomère, ou bien dans la 50 position  $\alpha$ - $\beta$  par rapport au groupement carboxyle fortement polaire tel que



ou bien attaché à un groupement méthylène terminal fortement réactif tel que  $\text{CH}_2=\text{C}<$ .

On peut citer, à titre d'exemples, comme acides carboxyliques non saturés en  $\alpha$  et  $\beta$ , dans la classe préférée dont question plus haut,

5 l'acide crotonique, l'acide  $\alpha$ -butyl crotonique, l'acide angélique, l'acide hydrosorbique, l'acide cinnamique, l'acide m-chlorocinnamique, l'acide p-chlorocinnamique, l'acide umbellique, l'acide  $\beta$ -méthyl hydrosorbique et d'autres acides monocarboxyliques mono-oléfiniques, l'acide sorbique, l'acide  $\alpha$ -méthyl sorbique, l'acide  $\alpha$ -éthyl sorbique, l'acide  $\alpha$ -chlorosorbique,

10 l'acide  $\alpha$ -bromosorbique, l'acide  $\beta$ -chlorosorbique, l'acide  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -et  $\delta$ -diméthylsorbique, l'acide  $\alpha$ -méthyl- $\gamma$ -benzal crotonique, l'acide  $\beta$ -(2-butényl)acrylique(2,4-heptadiène-oïque-1), l'acide 2,4-pentadiénotique, l'acide 2,4,6-octotriénoïque, l'acide 2,4,6,8-décatétriénoïque, l'acide 1-carboxy-1-éthyl-4-phényl-butadiène-1,2,3,6-diméthyl décatriène-

15 (2,6,8)-oïque-10, l'acide  $\alpha$ - $\beta$ -isopropylidène propionique, l'acide  $\alpha$ -vinyl cinnamique, l'acide  $\alpha$ -isopropényl--furfuryl acétique, l'acide  $\alpha$ -isopropanyl-cinnaméyl acrylique et d'autres acides monocarboxyliques polyoléfiniques; l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide hydromuconique, l'acide glutaconique et d'autres acides polycarboxyliques mono-oléfiniques; l'acide 3-

20 carboxy-pentadiène-(2,4)-oïque-1, l'acide muconique et d'autres acides polycarboxyliques polyoléfiniques.

Les acides carboxyliques oléfiniquement non saturés, contenant le groupement  $\text{CH}_2=\text{C}<$  sont généralement préférés et comprennent l'acide acrylique, l'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, l'acide  $\alpha$ -cyano acrylique, l'acide

25 méthacrylique, l'acide éthacrylique, l'acide  $\alpha$ -isopropylidène acrylique, l'acide  $\alpha$ -styryl acrylique (2-carboxy-4-phényl-butadiène-1,3), l'acide  $\beta$ -vinyl acrylique (1-carboxy butadiène-1,3), l'acide  $\alpha$ -vinyl acrylique, l'acide  $\beta$ -acryloxy propionique, l'acide  $\beta$ -acryloxy acétique et d'autres.

Les meilleurs résultats sont obtenus par interpolymérisation

30 avec un diène conjugué d'un acide monocarboxylique mono-oléfinique dans lequel la liaison double occupe à la fois la position  $\alpha$ - $\beta$  par rapport au groupement carboxyle et a la structure d'un groupement méthylène terminal, comme les acides acryliques comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  $\alpha$ -chloro acrylique, l'acide éthacrylique et analogues, ainsi que

35 d'autres acides ayant cette structure.

Les proportions du diène conjugué et de l'acide ne sont pas critiques du moment que l'on obtient un polymère qui soit plastique et contienne suffisamment de carboxyle combiné, comme décrit ci-après. Des matières élastomériques ou analogues à du caoutchouc particulièrement intéressantes sont les interpolymères obtenus à partir de mélanges monomériques

40 contenant environ 45 à 94% en poids d'un hydrocarbure butadiène-1,3, tel que le butadiène-1,3, entre et environ 1 à 30% en poids d'un acide tel que l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide sorbique ou analogue, et entre environ 5 à 50% en poids d'acrylonitrile, les styrènes, les acrylates et méthacrylates alcoylés et analogues. Ce troisième monomère peut être

45 être un quelconque des monomères de vinylidène ou des mélanges de ceux-ci, c'est-à-dire des composés non saturés contenant le groupement  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ , ou les composés de vinylidène contenant un groupement méthylène terminal attaché par une liaison double à l'atome de carbone. Des exemples de ces

50 composés comprennent les composés de vinylidène contenant seulement une liaison carbone à carbone non saturée, tels que le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le dichloro-di-fluoroéthylène, l'acétate de vinylidène, les styrènes comprenant les styrènes substitués en  $\alpha$ , tels que l' $\alpha$ -méthyl styrène, le vinyl toluène,

les chlorostyrènes, les alcoxystyrènes et analogues; l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et le chloroacrylonitrile; les acrylates et méthacrylates alcoylés; les alcoyl vinyl éthers et les alcoyl vinyl cétones, les acrylamides, la vinyl pyridine, le vinyl benzoat et d'autres composés  
 5 mono-oléfiniques analogues polymérisables avec le butadiène-1,3 par un mécanisme à radical libre dans des systèmes aqueux. D'autres composés de vinylidène contenant plus d'une liaison non saturée comprennent les autres diènes conjugués et des composés contenant des liaisons oléfiniques et acétyléniques, tels que le vinyl acétylène, le vinyl diéthényl carboxyle  
 10 et analogues. Il est à noter que les composés de vinyle sont une espèce de composés de vinylidène car ils contiennent les groupements caractéristiques  $\text{CH}_2$   
 $\text{CH}$  dont une des valences est liée à H pour former des groupements vinyle.

N'importe quels autres latex de matières polymériques caoutchouteuses plastiques, comprenant en prédominance des chaînes de carbone linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles, que les groupements carboxyle soient introduits par interpolymérisation, par l'hydrolyse de groupements dans la chaîne polymère, par réaction d'une matière caoutchouteuse avec un agent carboxylant et ou par une autre réaction chimique, sont utilisables, pour préparer les compositions de latex faisant l'objet de l'invention.  
 15 Moins avantageuses, mais souvent utile, est la préparation d'un polymère contenant le groupement carboxyle et suivant laquelle celui-ci est introduit dans la chaîne polymère contenant le diène à l'état solide, la matière étant ensuite dispersée dans l'eau, après quoi les agents de cuisson solubles dans l'eau, utilisés selon l'invention, sont ajoutés à la dispersion.  
 20 25

Il est important, toutefois, que les matières caoutchouteuses synthétiques, quelle que soit la manière suivant laquelle elles sont obtenues, contiennent une quantité réglée de groupements carboxyles combinés répartis plus ou moins uniformément sur les chaînes polymères. Pour les buts  
 30 poursuivis par l'invention, ces matières doivent contenir depuis 0,001 à environ 0,30 d'équivalents chimiques en poids de ces groupements pour 100 parties en poids de la matière caoutchouteuse (comme désigné ci-après par "équivalents pour cent parties de caoutchouc") ou en abréviation "e.p.c.c.". Les latex de matières caoutchouteuses synthétiques plastiques contiennent, de préférence, depuis environ 0,01 à 0,20 e.p.c.c. de carboxyle, et  
 35 quand ils sont traités conformément à l'invention, produisent aisément, après séchage et chauffage, des matières polymériques élastiques de nature en prédominance caoutchouteuses, présentant un bon équilibre entre la résistance à la traction, le module d'élasticité, l'allongement et d'autres propriétés  
 40 excellentes, alors que des dispersions de matières caoutchouteuses, dans lesquelles le polymère dispersé contient environ 0,01 à 0,10 e.p.c.c. de carboxyle, procurent des produits polymériques ayant des propriétés physiques excellentes.

Les agents de cuisson, selon l'invention, sont des sels métalliques, solubles dans l'eau, l'hydroxyde amphotérique, comprenant les zingates les aluminates, les chromites, les plombites et les stannites de métaux alcalins et alcalino-terreux et analogues qui peuvent être déterminés en se référant aux traités et ouvrages de chimie inorganique ordinaires et on préfère de beaucoup les aluminates des métaux alcalins tels que l'aluminate  
 50 de sodium ou de potassium, qu'on désignait dans le temps par  $\text{KAlO}_2$  et  $\text{NaAlO}_2$  et actuellement par  $\text{KAl}(\text{OH})_4$  et  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ . La quantité de sel métallique de l'hydroxyde amphotérique utilisé pour la mise en oeuvre de l'invention peut varier suivant la teneur en carboxyle du polymère diène. Bien que des quantités d'aluminate de sodium, aussi réduites que 0,05 partie environ, en  
 55 poids, pour 100 parties en poids du polymère, provoquent un degré de cuisson

visible, la quantité d'aluminate de sodium ou de potassium préféré, correspond au moins à celle théoriquement nécessaire pour réagir avec 1/10 des groupements carboxyles polymériques et plus, de préférence avec au moins la moitié des groupements carboxyles. La petite quantité d'aluminate de sodium ou de potassium nécessaire pour obtenir une cuisson efficace du polymère dans les latex élastomères à base de diène et contenant des groupements carboxyles est très surprenante et correspond généralement à environ 1/10 ou moins de la quantité d'oxyde de zinc nécessaire pour obtenir un état de cuisson analogue du polymère équivalent d'un latex. Bien entendu, des quantités plus importantes peuvent être utilisées si on le désire mais, généralement, un excès n'est pas nécessairement au-dessus et au-delà d'un état de cuisson particulier désiré. L'aluminate de sodium industriel contient un certain excès d'oxyde de sodium et un peu d'alcali est probablement essentiel pour empêcher la formation de  $Al(OH)_3$  mais on croit que tant que le sel est alcalin il est satisfaisant.

Pour la mise en oeuvre de l'invention, l'aluminate de sodium est ordinairement dissous dans de l'eau douce (désionisée) de manière que l'on obtienne une solution de 5 à 10% d'aluminate de sodium actif. Une solution à 2% est très stable. Avant d'ajouter la solution d'aluminate de sodium au latex désiré, le pH du latex est réglé au-dessus de 7,0 et au-dessous de 12, de préférence entre environ 8 et 11, avec de l'hydroxyde de sodium 1,0N. De préférence encore, le latex a un pH compris entre environ 9 et 10. La solution d'aluminate de sodium est ajoutée au latex avec une agitation modérée jusqu'à ce qu'on obtienne la concentration voulue. Le pH du latex doit être compris entre environ 8,5 et 10,5. Ces latex sont très stables pendant leur conservation.

Une composition de latex préférée est préparée en polymérisant d'abord dans une émulsion aqueuse acide un mélange monomère contenant environ 50 à 76% en poids de butadiène, de 20 à 45% en poids d'acrylonitrile et environ 2 à 10% en poids d'acide méthacrylique ou acrylique. A la dispersion de latex ainsi obtenue, on ajoute environ 0,05 à 5,0 parties en poids d'aluminate de sodium pour 100 parties d'élastomères dans une solution aqueuse, de préférence entre environ 0,10 à 2,5 parties d'aluminate. Quand l'interpolymère est préparé avec environ 2,5 à 5,0 parties d'acide méthacrylique, des propriétés optima sont obtenues avec environ 0,2 à 0,5 partie d'aluminate de sodium.

L'invention est expliquée avec plus de détails dans les exemples ci-dessous. Toutes les parties sont indiquées en poids à moins qu'on l spécifie autrement.

#### EXEMPLE I

Un latex, contenant un interpolymère d'acrylonitrile, de butadiène-1,3 et d'acide méthacrylique, est préparé en mettant en suspension un mélange de ces monomères dans 125 parties d'eau contenant environ 3,5 parties d'un détergent synthétique qui est constitué de préférence par un mélange de sels de sodium d'un acide alcoyl aryl sulfonique et d'un acide aryl alcoyl sulfonique, environ 0,1 partie de chlorure de potassium et 0,3 partie de persulfate de potassium. Ce mélange de monomères comprend 55 parties de butadiène-1,3, 42 parties d'acrylonitrile, 3 parties d'acide méthacrylique ainsi qu'environ 0,4 partie d'un mercaptan  $C_{12}$  tertiaire. La polymérisation a lieu en agitant à une température d'environ 40° jusqu'au moment qu'environ 90% des monomères soient convertis en polymères. Elle est ensuite arrêtée brusquement à l'aide d'un hydroquinone alcoylé, après quoi on ajoute une quantité de 2% d'un stabilisateur tel que la diphenylamine heptylée.

Le latex obtenu contient environ 40% en tout de matières solides et son pH est réglé à environ 9. Avec une partie de ce latex on forme un mélange en y ajoutant une dispersion aqueuse de 5 parties de zimate de butyle, 5 parties d'un sel de zinc du mercaptobenzothiazole et 9 parties d'oxyde de zinc, cette dispersion étant préparée en broyant ces produits dans l'eau, en présence d'un agent mouillant et d'une petite quantité d'argile bentonite et de caséine, pour 100 parties du polymère. A une autre partie du latex on ajoute 0,5 partie d'aluminate de sodium en agitant, dans une solution à 5%. Des films sont coulés à l'aide des latex ainsi préparés, que l'on laisse sécher jusqu'au lendemain et vieillir à la température ambiante pendant trois jours. Par ailleurs, d'autres films secs sont chauffés dans un four pendant trois jours. Les vulcanisats obtenus ont les propriétés suivantes, en étant sollicités par traction.

	avec oxyde de zinc	Résistance à la trac- tion en Kg/ cm <sup>2</sup>	Allongement en %	Module à 300% en kg/cm <sup>2</sup>
15	3 jours- température ambiante	52,5	1000	12,3
20	20 minutes à 120°	156	740	22,8
	<u>avec aluminate de Na</u>			
	3 jours - température ambiante	82	915	18,5
	20 minutes à 120°	218	810	23,5
25	Vieilli dans une chambre à humidité constante	250	800	21,1

Les chiffres donnés ci-dessus montrent que le produit le meilleur est celui obtenu avec l'agent de cuisson soluble dans l'eau, constitué par l'aluminate de sodium conformément à l'invention. Ces compositions cuisent plus rapidement et reçoivent un degré de cuisson plus élevé que celles contenant l'oxyde de zinc, même si une quantité d'aluminate de sodium, correspondant à 1/18 de la quantité d'oxyde de zinc, est utilisée. Quand les latex, dans ces deux cas, sont conservés pendant de longues périodes de temps (deux mois) ils présentent des différences additionnelles. Le latex contenant l'aluminate de sodium, ne change pas pendant sa conservation, alors que l'oxyde de zinc tend à former un coagulum et les ingrédients du mélange tendent à se séparer du latex. La résistance à l'eau des films secs contenant l'aluminate de sodium est aussi bonne que celle des films contenant l'oxyde de zinc. En outre, les compositions de films vulcanisées et séchées contenant l'aluminate de sodium (1) sont plus résistantes aux solvants que celles contenant l'oxyde de zinc, même les compositions à l'oxyde de zinc (2) contenant des ultra-accélérateurs tels que le zimate de butyle et le sel de zinc de captax, les compositions, (1) ayant un gonflement de 120-150% dans le trichloréthylène et les compositions (2) gonflant de 150-180% dans le trichloréthylène. Le prix de revient des matières nécessaires pour préparer la composition à l'oxyde de zinc avec ultra-accélérateur est très élevé et le prix de l'aluminate de sodium utilisé correspond à environ 1/80 de celui des ingrédients de vulcanisation susindiqués. Quand l'exemple ci-dessus est répétée avec de l'aluminate de potassium, des résultats utiles analogues sont obtenus. Quand cet exemple est répété avec un interpolymère de butadiène -1,3 et d'acide méthacrylique seulement ou quand du styrène est utilisé à la place d'acrylonitrile, des résultats similaires sont obtenus.

EXEMPLE II

Des portions d'un latex d'élastomère contenant des groupements carboxyls, préparé comme décrit dans l'exemple I, à partir de butadiène-1,3, contenant environ 0,03 p.c.c. de carboxyle, sont mélangées avec diverses quantités d'aluminate de sodium dans une solution aqueuse à 2% comme expliqué ci-dessous. Des films du polymère sont coulés à partir de chacun de ces latex ces films étant séchés, chauffés pendant 30 minutes à 120° après quoi on les laisse vieillir avant leur essai. Les chiffres ci-dessous, concernant les sollicitations par traction, sont obtenus à l'aide de films formés à partir de ces latex et contenant des quantités variables d'aluminate de sodium - (basées sur la teneur en polymère du latex):

	Aluminate de Na	Résistance à la traction en kg/cm <sup>2</sup>	Module à 300% en kg/cm <sup>2</sup>	Allongement en %
15	0,0	60,5	10,5	1610
	0,05	114,0	12,3	1180
	0,25	137,0	14,4	900
	0,5	170,0	17,5	820
	1,0	194,0	20,7	920
20	2,0	178,0	22,5	890

Il résulte des indications susindiquées que l'usage d'une quantité plus grande qu'environ 1,0 partie d'aluminate de sodium avec cet interpolymère donne lieu à une légère amélioration des propriétés concernant les sollicitations par traction des films coulés et cuits. Toutefois, quand cela est important, des films de cet interpolymère, contenant une quantité plus grande qu'environ 0,5% d'aluminate de sodium blanchissent légèrement quand ils sont allongés. Toutefois, on a constaté que des films de l'interpolymère spécifié contenant plus qu'environ 1 partie d'aluminate de sodium, sont un peu plus sensibles à l'eau que ceux contenant environ 0,5 partie d'aluminate de sodium. On a constaté, évidemment, qu'il existe de nombreuses applications pour lesquelles de légers accroissements de la sensibilité à l'eau ne sont pas importants, de sorte que des quantités plus grandes d'aluminate de sodium peuvent être utilisées, si c'est nécessaire ou si on le désire, selon la teneur en carboxyle de l'interpolymère. Des résultats analogues sont obtenus avec des expériences pour lesquelles on utilise des interpolymères contenant de l'acide sorbique et des mélanges d'acide méthacrylique et d'acide acrylique avec une concentration d'environ 3 à 5 parties. Des produits plus tenaces sont obtenus avec des concentrations plus élevées en carboxyle.

EXEMPLE III

Le pH du latex auquel l'aluminate de sodium est ajouté et le pH final du latex après mélange est critique. Quand des solutions d'aluminate de sodium, ayant une concentration comprise entre 5 et 10%, sont ajoutées au latex utilisé à un pH d'environ 7, une partie de l'aluminate de sodium précipite hors de la solution et est la cause de difficultés de traitement et de conservation. Peu de difficultés sont rencontrées à ce sujet avec des pH supérieurs à environ 5,6 de préférence 8,5. De même, quand des pH supérieurs à environ 11 sont adoptés, on obtient des produits polymères ayant des propriétés optima moindres et les latex, qui ont un pH de cet ordre, ne sont pas avantageux pour des opérations de traitement normales. Une partie du latex, préparé selon les exemples I et II, est subdivisée en portions et le pH est réglé comme indiqué dans le tableau ci-après, après quoi une 1/2 partie d'aluminate de sodium en solution à 2%, est ajoutée à ces portions.



Des films sont coulés, séchés et chauffés, après quoi on les laisse vieillir et on obtient les propriétés suivantes en ce qui concerne les sollicitations par traction.

	pH	Résistance à la traction en kg/cm <sup>2</sup>
5		
	7,5	125
	7,9	194
	9,0	183
	11,0	142

- 10 Si la composition de latex doit être utilisée immédiatement, le latex peut avoir un pH supérieur à 7,5 mais, si elle doit être utilisée quelque temps après, le pH doit être supérieur à 8, de préférence supérieur à 8,5 pour la conservation.

#### EXEMPLE IV

- 15 Une dispersion de latex, contenant un interpolymère, d'un mélange monomère de 55 parties de butadiène-1,3, de 42 parties d'acrylonitrile et de 3 parties d'acide méthacrylique, est préparée en polymérisant ledit mélange monomère dans de l'eau en présence d'environ 1/2 partie d'un mercap-
- 20 tan C<sub>12</sub> tertiaire, de 4 parties du sel sodique d'un alcaryl sulfonate comme émulsionnant, de 0,3 partie de persulfate d'ammonium et de 0,2 partie de chlorure de potassium à une température de 40°. Le latex obtenu contient environ 48% de matières solides, en tout, et le polymère du latex a une valeur élevée d'environ 100 pour l'essai au rotor Mooney. Le pH de ce latex est réglé à environ 8,5 avec une solution d'ammoniac, après quoi on ajoute
- 25 0,5 partie d'aluminate de sodium sous la forme d'une solution à 2%. Le latex est ensuite dilué de manière à avoir une concentration de 15% pour le total des matières solides. Un papier absorbant d'essai, ayant une épaisseur de 0,15 mm et constitué essentiellement par de l' $\alpha$ -cellulose, est impré-
- 30 gné avec cette dispersion. Une autre portion de latex est mélangée avec la dispersion de 9 parties d'oxyde de zinc et est diluée, d'une manière analogue, jusqu'à avoir une concentration de 15% pour le total des matières solides. Un autre échantillon du même papier est imprégné avec cette dispersion. Les échantillons de papier sont séchés pendant 5 minutes à 70° et, ensuite, pendant 5 minutes à 120° en vue de simuler les opérations de produc-
- 35 tion, de séchage et de cuisson de l'industrie du papier. Les résultats suivants sont obtenus à l'aide de ces papiers.

	Propriétés physiques	Aluminate	Oxyde de zinc	de Na
	absorption en %	62,4		79,0
	allongement (à sec)	4,3		4,0
40	déchirement du bord (à sec) en kg	7,5		6,6
	nombre de pliages (M.I.T.)	677		532
	fendillement (à sec) en kg/cm <sup>2</sup>	2,6		0,25
	déchirement (à sec) en kg	3,7		2,5
	déchirement (humid) en kg	6,0		4,25

- 45 L'essai de pliage M.I.T. donne le nombre de cycles de pliage pour rompre le papier. Le déchirement du bord est déterminé par l'appareil d'essai Instron. Les autres valeurs de déchirement sont des valeurs Elmendorf. Ces valeurs montrent très clairement les propriétés physiques supérieures d'un papier obtenu en utilisant un agent de cuisson soluble dans l'eau avec une
- 50 concentration d'environ 1/20 de celle nécessaire pour l'oxyde de zinc. Par ailleurs, l'absorption en % est d'environ 17% plus faible qu'avec l'oxyde

de zinc.

Des compositions intéressantes de latex d'interpolymères caoutchouteux d'alcoyl acrylates peuvent également être préparés par le traitement selon l'invention. Un quelconque des alcoyl esters de l'acide acrylique est utilisable pour la préparation de latex interpolymères contenant des groupements carboxyles par la polymérisation de mélanges monomères contenant des acrylates d'alcoyle et un quelconque des acides  $\alpha$  carboxyles oléfiniquement non saturés indiqués plus haut. A titre d'exemples, on peut citer, parmi les acrylates d'alcoyle, l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, d'isobutyle, d'amyle, d'hexyle et analogues. De meilleurs résultats sont obtenus quand on utilise des mélanges monomériques comprenant un acrylate d'alcoyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone dans le groupement alcoyle et des acides carboxyliques oléfiniquement non saturés contenant au moins une liaison double oléfinique activée, carbone à carbone. Les mélanges monomères contiennent de préférence une proportion prépondérante de l'acrylate d'alcoyle et une proportion moindre de l'acide carboxylique oléfiniquement non saturée dont la quantité, présente dans le mélange monomère, est telle que le produit interpolymère contient de 0,001 à 0,30 équivalents chimiques de carboxyle combiné pour 100 parties en poids du polymère. On préfère le latex contenant des mélanges monomères polymérisés de 70 à 99% en poids d'un acrylate d'alcoyle avec 1 à 4 atomes de carbone dans le groupement alcoyle et de 1 à 30% en poids d'acide acrylique ou méthacrylique. Ces latex sont également préparés, de préférence, en émulsion aqueuse, en ce qui concerne l'acide, par des méthodes proportionnellement bien connues par les spécialistes.

#### REVENDEICATIONS

1. Compositions de latex comprenant une matière polymérique élastomérique comportant, en prédominance, des chaînes linéaires auxquelles sont attachés des groupements carboxyles et un sel métallique, soluble dans l'eau, d'un hydroxyde amphotérique, comme agent de cuisson ou vulcanisation.
2. Composition suivant la revendication 1, dans laquelle ledit agent de cuisson est présent en quantité correspondant à au moins 0,5 partie en poids environ, pour 100 parties en poids du polymère.
3. Composition suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, dans laquelle le sel métallique est un sel de métal alcalin d'un hydroxyde amphotérique.
4. Composition suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, dans laquelle l'agent de cuisson est un aluminat de métal alcalin.
5. Composition suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, dans laquelle la matière polymérique comprend un interpolymère d'un diène aliphatique conjugué à chaîne ouverte contenant des groupements carboxyles combinés, dont la quantité et la répartition sont réglées, attachés aux chaînes polymères.
6. Composition suivant la revendication 5, dans laquelle la matière polymérique comprend le produit de polymérisation d'un mélange de matières monomériques formé par un diène aliphatique conjugué à chaîne ouverte, contenant de 4 à 9 atomes de carbone et par un acide carboxylique oléfiniquement non saturé contenant au moins une liaison double oléfinique activée carbone à carbone, ledit polymère contenant de 0,001 à 0,30 équivalents chimiques de carboxyle combiné pour 100 parties en poids du polymère.
7. Composition suivant la revendication 5, dans laquelle la matière

- polymérique comprend le produit de polymérisation d'une émulsion aqueuse acide d'un mélange de matières monomériques formé par environ 45 à 94% en poids de butadiène-1,3, environ 1 à 30% en poids d'un acide carboxylique oléfiniquement non saturé, contenant un groupement terminal  $\text{CH}_2=\text{C}<$ , et par environ 5 à 50% en poids d'un autre monomère vinylidène, tel que l'acrylonitrile, ledit produit polymère contenant de 0,01 à 0,20 équivalent chimique, en poids de carboxyle combiné pour 100 parties en poids du polymère.
- 5 8. Composition suivant l'une ou l'autre des revendications 6 et 7, dans laquelle la quantité de l'agent de cuisson utilisé correspond à au moins 1/10 dudit carboxyle combiné.
- 10 9. Composition suivant la revendication 1, comprenant le produit de polymérisation, dans une émulsion aqueuse acide, d'un mélange monomère formé par environ 50 à 78% en poids de butadiène-1,3, par 20 à 45% en poids d'acrylonitrile et par environ 2 à 10% en poids, de préférence 2 à 5%, d'acide acrylique ou méthacrylique et par environ 0,10 à 2,5% en poids, de préférence 0,2 à 0,5% d'aluminate de sodium pour 100 parties en poids du polymère.
- 15 10. Composition élastomérique comprenant le produit de réaction des ingrédients de la composition de latex suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 9.
- 20 11. Procédé pour préparer une composition stable de latex suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 9, dans lequel procédé on incorpore le sel métallique susdit d'un hydroxyde amphotérique dans une dispersion aqueuse de la matière polymérique.
- 25 12. Procédé suivant la revendication 11, dans lequel l'agent de cuisson est ajouté, sous la forme d'une solution aqueuse, à l'interpolymère, à l'état de latex.
- 30 13. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 11 et 12, dans lequel l'agent de cuisson est utilisé sous la forme d'une solution de 5 à 10% dans une eau désionisée.
- 35 14. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 11 à 13, dans lequel avant l'addition de l'agent de cuisson, le pH du latex polymérique est réglé au-dessus de 7,0, et au-dessous de 12, de préférence entre 8 et 11.
15. Composition de latex, en substance, telle que décrite et comportant un sel, soluble dans l'eau, d'un hydroxyde amphotère.
16. Procédé de préparation d'une composition de latex stable, en substance, tel que décrit dans les exemples donnés plus haut.

P.PON. THE B.F. GOODRICH COMPANY.  
Mandataire : VANDER HAEGHEN.



62 547273

Kingdom of Belgium  
Department of Industrial Property  
Patent No. 547273

Application 12:10 am, April 24, 1956

Patent granted October 24, 1956

Company: THE B.F. GOODRICH COMPANY, located in New York

IMPROVEMENTS FOR LATEX COMPOSITIONS AND PREPARATION PROCESSES  
THEREOF

(This patent was filed in the U.S.A. on June 29, 1955, on  
behalf of G.E. Eilbeck and E.R. Urig. -declaration of filing  
party-)

PRINTED and EDITED November 6, 1959    PRICE: FRF20

This invention relates to latex compositions of carboxyl-containing elastomers with a water-soluble curing agent therefor, and relates more particularly to latices containing elastomeric polymeric materials comprising predominantly linear carbon chains to which are attached carboxyl groups and a metal salt soluble in the water of an amphoteric hydroxide as a curing or vulcanization agent therefor, as well as the methods for preparing these latex compositions, and their uses.

A major problem in the compounding and industrial use of elastomer latices is the incorporation into the latex of the necessary compounding ingredients, particularly a curing agent, without obtaining latices of poor stability or, in some cases, coagulation of the dispersed polymer; and at the same time, obtaining an intimate and uniform integration of the compounding ingredients in the latex. It has been necessary heretofore to prepare the curing agents and other pigments to be incorporated in the latex by suspension in finely ground water dispersions. The addition of these dispersions to a latex usually upsets the critical balance of surface-active agents and/or protective colloid and the polymer particles, which results in latex instability. Another yet more important problem occurs when compounded latices are employed to impregnate paper and textile products that have closely knit fibers, in which case there is a tendency to strain out the compounding ingredients from the latex either by physical barriers or by adsorption, so that

one obtains an impregnated article with an uneven distribution of compounding ingredients, which results, when these articles are cured or vulcanized, in uneven, and in many areas, complete lack of curing in the polymer product. These problems are faced by those who attempt to use latices of carboxyl-containing elastomers wherein the curing agent is a polyvalent metal oxide such as zinc oxide. Large amounts of zinc oxide are required in such latex compositions to obtain effective curing of the polymer.

Thus one of the objects of this invention is to provide a stable latex composition of carboxyl-containing elastomers and curing agents, as well as a procedure for preparing a latex composition without causing latex instability or polymer coagulation. Another object of this invention is to provide a latex composition of carboxyl-containing elastomers and an efficient water-soluble curing agent, which agent does not require formulation as a dispersion in order to be incorporated in the latex. Yet another object of this invention is to provide a latex composition of carboxyl-containing elastomers and a curing agent intimately mixed in the latex so as not be filtered out of the latex or get deposited on fibers when a latex composition containing the curing agent is used to impregnate fibrous materials such as paper and textiles. Another object of this invention is to provide a latex composition of carboxyl-containing elastomers and a curing agent in small amounts which will form continuous films that will cure in

relatively short periods of time at room temperature so as to have excellent physical properties.

This invention has as its object a latex composition of a elastomeric polymeric material comprising predominantly linear carbon chains to which are attached carboxyl groups and a metal salt soluble in the water of a amphoteric hydroxide as a curing agent.

This invention also has as its object a procedure for preparing a stable latex composition by incorporating in the latex dispersion a metal salt consisting of an amphoteric hydroxide.

By means of this invention, one is able to obtain stable latex compositions containing a non-staining, non-discoloring, water-soluble curing agent that is not deposited on fibers when materials such as paper and textiles are impregnated with said composition. The films deposited from the latex compositions of this invention will cure at room temperature in a reasonable time, or in less than 10 minutes between 80°C and 110°C to form elastomers with excellent physical properties. Quite unexpectedly, polymer films obtained from the latex compositions of this invention are relatively water-insensitive.

The rubbery polymeric material of the latex comprises predominantly linear carbon chains to which are attached carboxyl groups, and it preferably consists of plastic polymers of an open-chain aliphatic conjugated diene containing a controlled amount and distribution of combined

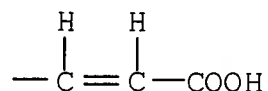


carboxyl (-COOH) groups. For example, such latices can be prepared by polymerizing in an acidic aqueous medium a monomeric mixture comprising (preferably at least 50% by weight) an open-chain aliphatic conjugated diene and an olefinically unsaturated carboxylic acid.

The open-chain aliphatic conjugated diene may be any of the butadiene-1,3 hydrocarbons such as butadiene-1,3 itself, 2-methyl butadiene-1,3 (isoprene), 2,3-dimethyl butadiene-1,3, piperylene, 2-neopentyl butadiene-1,3, and other hydrocarbon homologs of butadiene-1,3, or it may be any of the straight-chain conjugated pentadienes or the straight-chain or branch-chain conjugated hexadienes, etc. The butadiene-1,3 hydrocarbons and butadiene-1,3, in particular, are preferred because of their ability to produce stronger and more desirable elastomeric polymers.

Any olefinically unsaturated carboxylic acid that polymerizes with a diene to produce rubbery carboxyl-containing polymers and that is characterized by the possession of one or more olefinic carbon-to-carbon double bonds and one or more carboxyl (-COOH) groups may be utilized. In other words, it is possible to use monocarboxy and polycarboxy, monoolefinic and polyolefinic acids including for example widely divergent materials such as acrylic acid, the  $\alpha$ -alkyl acrylic acids, crotonic acid,  $\beta$ -acryloxy propionic acid,  $\alpha$ - and  $\beta$ -vinyl acrylic acids,  $\alpha$ - $\beta$ -isopropylidene propionic acid, sorbic acid, cinnamic acid, etc.

It is preferable to use, as the olefinically unsaturated acid polymerized with the diene, one or more olefinically unsaturated carboxylic acids containing at least one activated olefinic carbon-to-carbon double bond, that is to say, an acid containing an olefinic double bond that readily functions in a polymerization reaction, by addition, because of the double bond present in the monomer molecule, or in the  $\alpha$ - $\beta$  position with respect to the strongly polar carboxyl group, such as



or attached to a strongly reactive terminal methylene grouping such as  $\text{CH}_2=\text{C}<$ .

Some examples of  $\alpha$  and  $\beta$  unsaturated carboxylic acids of the preferred class described above, crotonic acid,  $\alpha$ -butyl crotonic acid, angelic acid, hydrosorbic acid, cinnamic acid, m-chlorocinnamic acid, p-chlorocinnamic acid, umbellic acid,  $\beta$ -methyl hydrosorbic acid, and other monoolefinic monocarboxylic acids; sorbic acid,  $\alpha$ -methyl sorbic acid,  $\alpha$ -ethyl sorbic acid,  $\alpha$ -chlorosorbic acid,  $\alpha$ -bromosorbic acid,  $\beta$ -chlorosorbic acid,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -dimethyl sorbic acid,  $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -benzal crotonic acid,  $\beta$ -(2-butenyl) acrylic acid (2,4-heptadiene-oic-1), 2,4-pentadienotic acid, 2,4,6-octatrienoic acid, 2,4,6,8-decatetrienotic acid, 1-carboxy-1-ethyl-4-phenyl butadiene-1,2,3,6-dimethyl decatriene-(2,6,8)-oic-10 acid,  $\alpha$ - $\beta$ -isopropylidene propionic acid,  $\alpha$ -vinyl cinnamic acid,  $\alpha$ -

isopropenyl-furfuryl acetic acid,  $\alpha$ -isopropenyl-cinnamenyl acrylic acid and other polyolefinic monocarboxylic acids; maleic acid, fumaric acid, hydromuconic acid, glutaconic acid, and other monoolefinic polycarboxylic acids; 3-carboxy-pendadiene-(2,4)-oic-1, muconic acid, and other polyolefinic polycarboxylic acids.

Olefinically non-saturated carboxylic acids containing the  $\text{CH}_2=\text{C}<$  grouping are usually preferred and include acrylic acid,  $\alpha$ -chloroacrylic acid,  $\alpha$ -cyano acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid,  $\alpha$ -isopropylidene acrylic acid,  $\alpha$ -styril acrylic acid (2-carboxy-4-phenyl butadiene-1,3),  $\beta$ -vinyl acrylic acid (1-carboxy butadiene-1,3),  $\alpha$ -vinyl acrylic acid,  $\beta$ -acryloxy propionic acid,  $\beta$ -acryloxy acetic acid, etc.

Best results are obtained by interpolymerizing with a conjugated diene a monoolefinic monocarboxylic acid in which the double bond is both in  $\alpha$ - $\beta$  position with respect to the carboxyl group and is terminal methylene in structure, such as the acrylic acids including acrylic acid, methacrylic acid,  $\alpha$ -chloro acrylic acid, ethacrylic acid and the like, and other acids having this structure.

The proportions of the conjugate diene and acid are not critical as long as a polymer is obtained that is plastic and contains sufficient combined carboxyl, as described hereafter. Particularly valuable rubber-like or elastomeric materials are the interpolymers made from monomeric mixtures containing approximately 45% to 94% by weight of a butadiene-

1,3 hydrocarbon such as butadiene-1,3, from approximately 1% to 30% by weight of an acid such as methacrylic acid, acrylic acid, sorbic acid, or the like, and from approximately 5% to 50% by weight of acrylonitrile, styrenes, alkyl acrylates and methacrylates and the like. This third monomer may be any of the vinylidene monomers or mixtures thereof, in other words, unsaturated compounds containing the  $H_2C=C<$  group, or the vinylidene compounds containing a terminal methylene group attached by double bond to the carbon atom. Examples of such compounds include vinylidene compounds containing only one carbon-to-carbon unsaturated bond, such as vinyl chloride; vinyl acetate; vinylidene chloride; vinyl fluoride; dichlorodifluoroethylene; vinylidene acetate; styrenes including  $\alpha$ -substituted styrenes such as  $\alpha$ -methyl styrene, vinyl toluene, chlorostyrenes, alkoxystyrenes and the like; acrylonitrile, methacrylonitrile and chloroacrylonitrile; acrylates and methacrylates; alkyl vinyl ethers and alkyl vinyl ketones; acrylamides; vinyl pyridine; vinyl benzoate and other similar monoolefinic compounds polymerizable with butadiene-1,3, by a free radical mechanism in aqueous systems. Other vinylidene compounds containing more than one unsaturated linkage include the other conjugated dienes and compounds containing olefinic and acetylinic bonds, such as vinyl acetylene, vinyl diethenyl carbonyl, and the like. It should be noted that the vinyl compounds are a kind of vinylidene compounds since they contain characteristic  $CH_2CH$  groups, one of whose valences is connected to H to form vinyl

groups.

Any other latex of plastic rubbery polymeric materials, comprising predominantly linear carbon chains to which are attached carboxyl groups, regardless of whether the carboxyl groups are introduced by interpolymerization, by hydrolysis of groups in the polymer chain, by reaction of a rubbery material with a carboxylating agent, or by any other chemical reaction, are utilizable for preparing the latex compositions of this invention. Less desirable, but often useful, is the preparation of a carboxyl group containing polymer whereby the carboxyl group is introduced in the diene-containing polymer chain in the solid form, which solid is then dispersed in water, and the water-soluble curing agents of this invention added thereto.

It is important, however, that the plastic, synthetic rubbery materials, regardless of how they are produced, contain a controlled amount of combined carboxyl groups more or less uniformly distributed over the polymer chains. For the purposes of this invention, these materials should contain from 0.001 to approximately 0.30 chemical equivalent by weight per 100 parts by weight of rubber material (hereinafter referred to as "equivalents per 100 parts of rubber") and abbreviated as "e.p.h.r.". Latices of plastic synthetic rubbery materials containing preferably from about 0.01 to 0.20 e.p.h.r. of carboxyl, when treated according to this invention, readily produce, on drying and heating, polymeric materials of a predominantly rubbery

nature having a good balance of tensile strength, modulus of elasticity, elongation, and other excellent properties, while dispersions of rubbery materials containing from approximately 0.01 to 0.10 e.p.h.r. of carboxyl in the dispersed polymer produce polymeric products that have excellent physical properties.

The curing agents, according to this invention, are metal salts soluble in water, amphoteric hydroxide, comprising zincates, aluminates, chromites, plumbites, and stannites, of alkali and alkali-earth metals and the like, which can be determined by referring to ordinary organic chemistry treatises and works, and alkali metal aluminates, such as sodium aluminate and potassium aluminate, which were formerly identified as  $\text{KAlO}_2$  and  $\text{NaAlO}_2$ , and nowadays as  $\text{KAl(OH)}_4$  and  $\text{NaAl(OH)}_4$ , are much more preferable. The amount of metal salt of the amphoteric hydroxide employed in the practice of the invention may vary depending to the carboxyl content of the diene polymer. While amounts of sodium aluminate as little as 0.05 parts by weight per 100 weight parts of polymer will cause an observable degree of curing, the amount of sodium aluminate or potassium aluminate should constitute at least the amount theoretically required to react with 1/10 of the polymeric carboxyl groups, and preferably with at least 1/2 of the carboxyl groups. The small amount of sodium aluminate or potassium aluminate required to obtain an efficient cure of the polymer in carboxyl containing diene-based elastomer latices is quite

surprising and usually is approximately 1/10 or less of the amount of zinc oxide required to obtain a similar state of curing of the equivalent polymer of a latex. Naturally, larger amounts may be employed as desired, but usually an excess is not necessarily above and beyond a particular desired state of curing. Commercial sodium aluminate contains some excess sodium hydroxide and some alkali is probably essential to inhibit the formation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , but it is believed that as long as the salt is alkaline, it is satisfactory.

In the practice of the invention, sodium aluminate is ordinarily dissolved in soft (deionized) water to obtain a 5% to 10% solution of active sodium aluminate. A 2% solution is very stable. Prior to adding the sodium aluminate solution to the desired latex, the latex is adjusted to a pH above 7.0 and below 12, preferably between approximately 8 and 11, using 1.0 normal sodium hydroxide. Better yet, the latex should have a pH between approximately 9 and 10. The sodium aluminate solution is added to the latex with mild agitation until the desired concentration is reached. The pH of the latex should be between approximately 8.5 and 10.5. These latices are very stable during storage.

A preferred latex composition is prepared by first polymerizing in an acidic aqueous emulsion a monomer mixture containing approximately 50% to 76% by weight of butadiene, 20% to 45% by weight of acrylonitrile, and 2% to 10% by weight of methacrylic acid or acrylic acid. To the resulting

latex dispersion, one then adds approximately 0.05 to 5.0 weight parts of sodium aluminate per 100 parts of elastomer in a water solution, with preferably approximately 0.10 to 2.5 parts of aluminate. When the interpolymer is prepared with approximately 2.5 to 5.0 parts of methacrylic acid, optimum properties are obtained with approximately 0.2 to 0.5 parts of sodium aluminate.

The invention is described in further detail in the following examples. All parts are parts by weight unless otherwise specified.

#### EXAMPLE I

A latex containing an interpolymer of acrylonitrile, butadiene-1,3, and methacrylic acid is prepared by suspending a mixture of these monomers in 125 parts of water containing approximately 3.5 parts of a synthetic detergent, preferably a mixture of sodium salts of an alkyl aryl sulfonic acid and an aryl alkyl sulfonic acid, approximately 0.1 parts potassium chloride and 0.3 parts potassium persulfate. This monomer mixture consists of 55 parts of butadiene-1,3, 42 parts of acrylonitrile, and 3 parts of methacrylic acid, as well as approximately 0.4 parts of a tertiary C<sub>12</sub> mercaptan. The polymerization is done with agitation at a temperature of approximately 40°C until approximately 90% of the monomers are converted to polymers, and is then abruptly stopped with an alkylated hydroquinone, after which an amount of 2% of a stabilizer such as heptylated diphenylamine is added.



The resulting latex contains approximately 40% total solids and its pH should be adjusted to approximately 9. A portion of this latex is compounded by adding an aqueous dispersion of 5 parts of butyl zimate, 5 parts of zinc salt mercaptobenzothiazole, and 9 parts of zinc oxide, prepared by milling these products in water in the presence of a wetting agent and a small amount of bentonite clay and casein, per 100 parts of polymer. To another portion of the latex is added 0.5 parts of sodium aluminate stirred in a 5% solution. Films are cast from the latices thus prepared, which are allowed to dry overnight and are then aged at room temperature for 3 days. Additionally, other dry films are heated in an oven for 3 days. The resulting vulcanizates have the following properties while under traction.

<u>With Zinc Oxide</u>	<u>Tensile Strength</u> <u>(kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Elongation</u> <u>(%)</u>	<u>300% Modulus</u> <u>(kg/cm<sup>2</sup>)</u>
3 days at room temperature	52.5	1000	12.3
20 minutes at 120°C	156	740	22.8
<u>With Na Aluminate</u>			
3 days at room temperature	82	915	18.5
20 minutes at 120°C	218	810	23.5
Aged in constant humidity room	250	800	21.1

The above figures indicate that the best product is

obtained with the water-soluble agent, sodium aluminate, according to this invention. Such compositions cure more rapidly and to a higher curing state than those containing zinc oxide, even when an amount of sodium aluminate corresponding to 1/18 of the amount of zinc oxide, is employed. When the latices, in these two cases, are stored for long periods of time (2 months), they show additional differences. The latex containing sodium aluminate remains unchanged throughout storage, while the latex containing zinc oxide tends to form a coagulum and the compounding ingredients tend to separate from the latex. The water resistance of dry films containing sodium aluminate is as good as those of films containing zinc oxide. Furthermore, (1) vulcanized and dried film compositions containing sodium aluminate are more resistant to solvents than the zinc oxide compositions, even the (2) zinc oxide compositions containing ultra-accelerators such as butyl zimate and the zinc salt of captax, (1) compositions having a swell of 120% to 150% in trichloroethylene, and (2) compositions being swelled 150% to 180% in trichloroethylene. The cost of the materials necessary to prepare the zinc oxide composition with ultra-accelerator is very high and the price of the sodium aluminate that is used corresponds to approximately 1/80 of that of the aforementioned ingredients. When the above example is repeated with potassium aluminate, similar useful results are obtained. When this example is repeated with a interpolymer of butadiene-1,3 and methacrylic acid only or

when styrene is used instead of instead of acrylonitrile, similar results are obtained.

#### EXAMPLE II

Portions of an elastomer latex containing carboxyl groups and prepared as described in Example I from butadiene-1,3, containing approximately 0.03 e.p.h.r. of carboxyl, are mixed with varying amounts of sodium aluminate in a 2% water solution as described below. Polymer films are cast from each of these latices, and these films are dried, heated for 30 minutes at 120°C, and then allowed to age prior to testing. The following tensile strength figures, are obtained using films formed from these latices and containing various amounts of sodium aluminate (based on the polymer content of the latex).

<u>Na Aluminate</u>	<u>Tensile Strength</u> <u>(kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>300% Modulus</u> <u>(kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Elongation (%)</u>
0.0	60.5	10.5	1610
0.05	114.0	12.3	1180
0.25	137.0	14.4	900
0.5	170.0	17.5	820
1.0	194.0	20.7	920
2.0	178.0	22.5	890

The above figures indicate that the use of more than approximately 1.0 part of sodium aluminate with this

interpolymer results in slight improvement in the tensile strength properties of cast and cured films. However, when this is important, films of this interpolymer containing more than approximately 0.5 parts of sodium aluminate undergo slight whitening when extended. Nevertheless, it has been found that films of the specified interpolymer containing more than approximately 1 part of sodium aluminate are slightly more water sensitive than those that contain approximately 0.5 parts of sodium aluminate. It was noted, naturally, that there are many applications for which slight increases in water sensitivity are not important, so that larger amounts of sodium aluminate can be used, if required or desired, depending on the carboxyl content of the interpolymer. Similar results are obtained in experiments in which one uses interpolymers containing sorbic acid and mixtures of methacrylic acid and acrylic acids with a concentration of approximately 3 to 5 parts. Tougher products are obtained with higher carboxyl concentrations.

### EXAMPLE III

The pH of latex to which sodium aluminate is added and the final pH of the latex following compounding are critical. When sodium aluminate solutions with a concentration of between 5% and 10% are added to the used latex at a pH of approximately 7, a portion of the sodium aluminate precipitates from the solution and causes processing and storage difficulties. Few problems are

encountered in this regard at pH values greater than approximately 5.6, and preferably 8.5. Likewise, when pH values greater than approximately 211 are employed, polymer products with less optimum properties are obtained, and latices having a pH in this range are not desirable for normal processing operations. Some of the latex prepared in Examples I and II is subdivided into portions and the pH is adjusted as indicated in the following table, after which 0.5 parts of sodium aluminate in a 2% solution is added to these portions. Films are cast, dried, and heated, after which they are allowed to age, and the following tensile strength properties are obtained.

<u>pH</u>	<u>Tensile Strength (kg/cm<sup>2</sup>)</u>
7.5	125
7.9	194
9.0	183
11.0	142

If the latex composition is to be used immediately, the latex can have a pH greater than 7.5, but if the latex composition is to be used after some time, the pH must be greater than 8, and preferably greater than 8.5 for storage.

#### EXAMPLE IV

A latex dispersion containing an interpolymer consisting of a monomer mixture of 55 parts of butadiene-1,3,

42 parts of acrylonitrile, and 3 parts of methacrylic acid is prepared by polymerizing said monomer mixture in water in the presence of approximately 0.5 parts of a tertiary C<sub>12</sub> mercaptan, 4 parts of a sodium salt of an alkaryl sulfonate as emulsifier, 0.3 parts of ammonium persulfate and 0.2 parts of potassium chloride at a temperature of 40°C. The resulting latex contains approximately 48% total solids, and the polymer of the latex has a high Mooney rotor test value of approximately 100. The pH of this latex is adjusted to approximately 8.5 with an ammonia solution, and then 0.5 parts of sodium aluminate is added as a 2% solution. The latex is then diluted to that total solids reach a concentration of 15%. An absorbing test paper with a thickness of 0.15 mm and composed mainly of α-cellulose is impregnated with this dispersion. Another portion of the latex is compounded with the dispersion of 9 parts of zinc oxide and similarly diluted until a 15% total solids concentration is reached. Another sample of the same paper is impregnated with this dispersion. The paper samples are dried for 5 minute at 70°C, and then for 5 minutes at 120°C to simulate the production, drying, and curing operations of the paper industry. The following results are obtained for these papers.

<u>Physical Properties</u>	<u>Aluminate</u>	<u>Oxide zinc Na</u>
Absorption (%)	62.4	79.0
Elongation (dry state)	4.3	4.0
Edge tear (dry state) (kg)	7.5	6.6
Number of folds (M.I.T.)	677	532
Crack (dry state) (kg/cm <sup>2</sup> )	2.6	0.25
Tear (dry state) (kg)	3.7	2.5
Tear (wet state) (kg)	6.0	4.25

The M.I.T. fold test yields the number of fold cycles until the paper breaks. Edge tear is determined by the testing machine. The other tear values are Elmendorf values. These values clearly demonstrate the superior physical properties of paper obtained using a water-soluble curing agent with a concentration approximately 1/20th that required for zinc oxide. Moreover, absorption in % is approximately 17% less than that for zinc oxide.

Useful latex compositions of rubbery interpolymers of alkyl acrylates can also be prepared by the process of this invention. Any of the alkyl esters of acrylic acid is utilizable for the preparation of carboxyl containing interpolymer latices through polymerization of monomer mixtures containing alkyl acrylates, and any of the olefinically unsaturated carboxylic acids indicated above. Examples of alkyl acrylates include methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl

acrylate, isobutyl acrylate, amyl acrylate, hexyl acrylate, and the like. Better results are obtained with the use of monomeric mixtures comprising an alkyl acrylate containing between 1 and 4 carbon atoms in the alkyl group and olefinically unsaturated carboxylic acids containing at least one activated olefinic carbon-to-carbon double bond. The monomer mixtures preferably contain a major proportion of alkyl acrylate and a lesser proportion of the olefinically unsaturated carboxylic acid, which is present in the monomer mixture in an amount such that interpolymer product contains from 0.001 to 0.30 chemical equivalents of combined carboxyl per 100 weight parts of polymer. The latex preferably contains polymerized monomer mixtures of 70% to 99% by weight of an alkyl acrylate with 4 carbon atoms in the alkyl group and from 1% to 30% by weight of acrylic acid or methacrylic acid. These latices are also preferably prepared in aqueous emulsions, for the acid, by proportioning that are well-known by specialists.

#### CLAIMS

1. A stable latex composition comprising a elastomeric polymeric material containing predominantly linear chains to which are attached carboxyl groups and a metal salt soluble in water of an amphoteric hydroxide as a curing or vulcanization agent.
2. A composition according to Claim 1, in which said curing agent is present in a quantity corresponding to



at least approximately 0.5 weight parts per 100 weight parts of polymer.

3. A composition according to Claim 1 or Claim 2, in which the metal salt is a alkali metal salt of an amphoteric hydroxide.

4. A composition according to one of the foregoing claims, in which the curing agent is an alkali metal aluminate.

5. A composition according to one of the foregoing claims, in which the polymeric material comprises an open-chain aliphatic conjugated diene containing a controlled amount and distribution of combined carboxyl groups, attached to polymer chains.

6. A composition according to Claim 5, in which the polymeric material comprises the product of polymerization of a mixture of monomeric mixtures formed by an open-chain aliphatic conjugated diene containing 4 to 9 carbon atoms and olefinically unsaturated carboxylic acid containing at least one activated olefinic carbon-to-carbon double bond, said polymer containing from 0.001 to 0.30 chemical equivalents of combined carboxyl per 100 weight parts of polymer.

7. A composition according to Claim 5, in which the polymeric material comprises the product of polymerization of a acidic aqueous emulsion of a mixture of monomeric materials formed by approximately 45% to 94% by weight of a butadiene-1,3, approximately 1% to 30% by weight of a olefinically unsaturated carboxylic acid containing a terminal  $\text{CH}_2=\text{C}<$

group, and approximately 5% to 50% by weight of another vinylidene monomer such as acrylonitrile, said polymer product containing from 0.01 to 0.20 chemical equivalent by weight of combined carboxyl per 100 weight parts of the polymer.

8. A composition according to Claim 6 or Claim 7, in which the amount of curing agent used corresponds to at least 1/10th of said combined carboxyl.

9. A composition according to Claim 1, comprising the product of polymerization in an acidic aqueous emulsion, of a monomer mixture formed by approximately 50% to 78% by weight of butadiene-1,3, by 20% to 45% by weight of acrylonitrile, and by approximately 0.10% to 2.5% by weight, and preferably 0.2% to 0.5% of sodium aluminate per 100 parts by weight of polymer.

10. An elastomeric composition comprising the product of reaction of the ingredients of the latex composition according to one of Claims 1 to 9.

11. A process for preparing a stable latex composition according to one of claims 1 to 9, in which process the metal salt of aforementioned amphoteric hydroxide in an aqueous dispersion of the polymeric material.

12. A process according to Claim 11, in which the curing agent is added, as an aqueous solution, to the interpolymer, in a latex state.

13. A process according to Claim 11 or Claim 12, in which the curing agent is used as a 5% to 10% solution in

deionized water.

14. A process according to Claim 11, Claim, 12, or Claim 13, in which prior to the addition of the curing agent, the pH of the polymeric latex is adjusted to a value greater than 7.0 and lower than 12, and preferably between 8 and 11.

15. A latex composition, in substance, as described and containing a salt, soluble in water, of an amphoteric hydroxide.

16. A stable latex composition preparation process, in substance, as described in the aforementioned examples.

P. PON THE B.F. GOODRICH COMPANY

Agent: VANDER HAEGHEN

